

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 27 APR 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 16 998.9

Anmeldetag: 11. April 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Verminderung der Acrylamidbildung
beim Erhitzen von aminogruppenhaltigen
Verbindungen

IPC: A 23 L 1/03

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hoß

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von aminogruppenhaltigen Verbindungen in Gegenwart von reduzierenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die aminogruppenhaltigen Verbindungen vor dem Erhitzen mit Ascorbinsäure und/oder Vitamin E mischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen der aminogruppenhaltigen Verbindungen in Gegenwart von reduzierenden Zuckern erfolgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den aminogruppenhaltigen Verbindungen um Aminosäuren oder Proteine handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 3 zur Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von Asparagin oder Asparagin-haltigen Proteinen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Verminderung der Acrylamidbildung bei Temperaturen größer 90°C.
6. Verfahren nach Anspruch 5 bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 250°C.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von Lebens- und Tierfuttermitteln.
8. Verfahren nach Anspruch 7 beim Erhitzen von stärkehaltigen Lebensmitteln.
9. Verfahren nach Anspruch 8 zur Verminderung der Acrylamidbildung beim Backen, Braten, Kochen oder Frittieren von kartoffel- und getreidehaltigen Lebensmitteln.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung von Acrylamid um 60 bis 99 % vermindert wird.

2

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die aminogruppenhaltigen Verbindungen vor dem Erhitzen mit L-Ascorbinsäure oder Natrium-L-ascorbat vermischt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von aminogruppenhaltigen Verbindungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von aminogruppenhaltigen Verbindungen in Gegenwart von reduzierenden Substanzen, das dadurch
10 gekennzeichnet ist, dass man die aminogruppenhaltigen Verbindungen vor dem Erhitzen mit Ascorbinsäure und/oder Vitamin E mischt.

Die Bildung von Acrylamid infolge thermischer Belastung von Lebensmitteln, insbesondere von kohlenhydratreichen Lebensmitteln
15 wie Kartoffel- und Getreideprodukte, steht seit einiger Zeit im Fokus der öffentlichen Diskussion. Aus Tierversuchen ist bekannt, dass Acrylamid krebserregend und in höheren Dosen auch neurotoxisch sein kann.

20 Die Mechanismen der Acrylamidbildung sind derzeit noch relativ unklar. Einiges deutet jedoch darauf hin, dass die Maillard-Reaktion zwischen α -Aminosäuren und reduzierenden Zuckern eine zentrale Rolle spielt.

25 In Nature 2002, 419, 448 (D. Mottram et al.) wird die Maillard-Reaktion und die damit in Verbindung gebrachte Bildung von Acrylamid anhand von Modellexperimenten näher beschrieben. Insbesondere die Reaktion von Glucose mit der Aminosäure Asparagin liefert bei hohen Temperaturen (z.B. 180°C) im schwach sauer gepuff-
30 ferten Milieu signifikant große Mengen Acrylamid (>100 mg pro Mol Aminosäure).

Ähnliche Ergebnisse wurden von R. H. Stadler et al. (Nature 2002; 419, 449) gefunden.

35

In Deutsche Lebensmittel Rundschau, Heft 11, 2002, 397ff. wird von R. Weißhaar und B. Gutsche ebenfalls die Bildung von Acrylamid durch die thermische Zersetzung von Asparagin in Gegenwart reduzierender Zucker beschrieben. Als reduzierende Verbindung

40 wurde von den Autoren u.a. auch Ascorbinsäure eingesetzt.

Die gleichzeitige Verwendung von Aminosäure, einem reduzierenden Zucker und Ascorbinsäure ist im o.g. Stand der Technik nicht vorbeschrieben.

45

2

Es war nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Bildung von Acrylamid bei der thermischen Behandlung von aminogruppenhaltigen Verbindungen deutlich zu verringern.

5 Diese Aufgabe wurde durch das eingangs erwähnte Verfahren gelöst.

Der Begriff Ascorbinsäure umfasst hierbei sowohl die L-Ascorbinsäure (Vitamin C) als auch die D-Ascorbinsäure (Isoascorbinsäure) sowie Salze und Fettsäureester beider diastereomeren Formen.

10

Beispiele für Salze der Ascorbinsäure sind Alkali- oder Erdalkalimetallsalze wie Natriumascorbat, Kaliumascorbat oder Calciumascorbat, aber auch Salze der Ascorbinsäure mit organischen Aminverbindungen wie Cholinascorbat oder L-Carnitinascorbat. Bevor-

15 zugt verwendet man Alkalimetallsalze der Ascorbinsäure, besonders bevorzugt Natriumascorbat.

Als Fettsäureester der Ascorbinsäure sind z.B. L-Ascorbylpalmitat oder L-Ascorbylstearat gemeint.

20

Der Begriff Vitamin E umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung Vitamin E, Vitamin E-Derivate oder Mischungen davon. Die Bezeichnung Vitamin E steht in diesem Zusammenhang für natürliches oder synthetisches α -, β -, γ - oder δ -Tocopherol sowie für Toco-

25 trienol. Vitamin E-Derivate sind z.B. Tocopheryl-C₁-C₂₀-Alkansäureester wie Tocopherylacetat oder Tocopherylpalmitat.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Verminderung der Acrylamid-Bildung die L-Ascorbinsäure sowie deren Salze, insbesondere Natrium-L-ascorbat verwendet. Der Begriff Ascorbinsäure bzw. Ascorbat steht daher im
30 folgenden für die L-Form.

Als aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise Aminosäuren wie Asparagin, Glutamin, Methionin, Cystein, Tryptophan, Histidin oder Lysin gemeint sowie Proteine, die diese Aminosäuren enthalten. Als bevorzugte Aminosäure ist Asparagin und als bevorzugte Proteine sind Asparagin-haltige Proteine zu nennen.

40 Als reduzierende Substanzen kommen für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt reduzierende Zucker wie beispielsweise Glucose, Fructose, Mannose, Ribose, Galactose, Lactose, Cellobiose oder Maltose in Frage.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass es zu einer Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von aminogruppenhaltigen Verbindungen auf Temperaturen größer

3

90°C, bevorzugt auf Temperaturen im Bereich von 120 bis 250°C, besonders bevorzugt im Bereich von 150 bis 200°C kommt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens führt zu einer Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von Lebens- und Tierfuttermitteln, besonders bevorzugt beim Erhitzen von stärkehaltigen Lebensmitteln, ganz besonders bevorzugt beim Backen, Braten, Kochen oder Frittieren von kartoffel- und getreidehaltigen Lebensmitteln.

10

Beispiele für kartoffel- und getreidehaltige Lebensmittel sind u.a. Kartoffelchips, Pommes frites, Bratkartoffeln, Kartoffelrösties, Brot, Knäckebrötchen, Zwieback, Frühstückscerealien, Biscuits und Cracker.

15

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, die Bildung von Acrylamid um 60 bis 99 %, bevorzugt um 75 bis 90 %, verglichen mit Reaktionsprodukten ohne Zusatz von Ascorbinsäure und/oder Vitamin E, zu reduzieren.

20

Die Menge an verwendeter Ascorbinsäure und/oder Vitamin E liegt im Bereich von 5 bis 150 mol-%, bezogen auf die Menge der aminogruppenhaltigen Verbindungen.

25 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von kartoffel- oder getreidehaltigen Lebensmitteln, die Asparagin oder Asparagin-haltige Proteine enthalten, auf Temperaturen im Bereich von 150 bis 200°C, dadurch gekennzeichnet, dass
30 man den Lebensmitteln vor dem Erhitzen L-Ascorbinsäure oder Natrium-L-ascorbat zusetzt.

Anhand der folgenden Beispiele soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert werden.

35

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 1,32 g (10 mmol) Asparagin und 1,98 g (10 mmol) Glucose-Monohydrat wurden in 10 g 0,5 M Phosphatpuffer (pH 5,5)
40 30 Minuten im Autoklaven auf 180°C erhitzt. Das resultierende Gemisch enthielt nach gaschromatographischer Analyse 133 mg Acrylamid/mol Asparagin.

45

4

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurden 1,76 g (10 mmol) Ascorbinsäure mit 1,32 g (10 mmol) Asparagin erhitzt. Es entstanden 26 mg Acryl-
5 amid/mol Asparagin.

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 wurden 1,32 g Asparagin, 1,98 g Glucose-
10 Monohydrat und 1,76 g Ascorbinsäure erhitzt. Es entstanden 31 mg
Acrylamid/mol Asparagin.

Beispiel 4

15 Analog zu Beispiel 1 wurden 1,32 g Asparagin, 1,98 g Glucose-
Monohydrat und 0,88 g (5 mmol) Ascorbinsäure erhitzt. Es entstan-
den 36 mg Acrylamid/mol Asparagin.

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von aminogruppenhaltigen Verbindungen

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Verminderung der Acrylamidbildung beim Erhitzen von aminogruppenhaltigen Verbindungen in Gegenwart von reduzierenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die aminogruppenhaltigen Verbindungen vor dem Erhitzen mit Ascorbinsäure und/oder Vitamin E mischt.

15

20

25

30

35

40

45